(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 682 389**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 12714**

(51) Int Cl[5] : C 08 F 120/18, 2/44, 112/08

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 10.10.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 16.04.93 Bulletin 93/15.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHONE-POULENC CHIMIE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Charmot Dominique, Guillou Véronique et Velleret Gérard.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Rhône Poulenc Chimie Ricalens François.

(54) Procédé de préparation de particules à faible granulométrie et utilisation de ces particules pour l'obtention de polymères optiques.

(57) La présente invention concerne la préparation de particules à faible granulométrie et leur utilisation pour l'augmentation de l'indice de réfraction de polymères transparents, susceptibles d'être utilisés dans des applications optiques, telles que notamment verres ophtalmiques, objectifs d'appareils photographiques ou de caméras, filtres optiques.

Les particules sont préparées par dissolution d'un alcoxyde métallique dans un solvant organique (A) anhydre, au moins partiellement miscible à l'eau, puis addition d'un composé capable de former un complexe avec l'alcoxyde métallique, puis hydrolyse d'au moins une partie des groupements alcoxydes et enfin élimination éventuelle des solvants.

Ces particules peuvent être redispersées dans un monomère susceptible de conduire par polymérisation à un polymère transparent.

FR 2 682 389 - A1

PROCEDE DE PREPARATION DE PARTICULES A FAIBLE GRANULOMETRIE ET UTILISATION DE CES PARTICULES POUR L'OBTENTION DE POLYMERES OPTIQUES

La présente invention concerne la préparation de particules à faible granulométrie et leur utilisation pour l'augmentation de l'indice de réfraction de polymères transparents, susceptibles d'être utilisés dans des applications optiques, telles que notamment verres ophtalmiques, objectifs d'appareils photographiques ou de caméras, disques optiques.

Dans le présent texte, de tels polymères transparents seront dénommés par commodité polymères optiques.

Les polymères optiques possèdent des propriétés comme la légéreté et la résistance aux chocs, qui représentent des avantages sur les verres minéraux pour certaines applications, telles que les verres ophtalmiques.

Ils présentent en revanche l'inconvénient d'avoir un indice de réfraction inférieur à celui des verres minéraux ; cela nécessite d'utiliser des épaisseurs plus importantes pour obtenir par exemple des verres ophtalmiques ayant des propriétés de correction équivalentes à celles des verres minéraux.

Pour d'autres applications, l'augmentation de l'indice de réfraction d'un polymère organique peut être utile pour permettre d'avoir une meilleure adéquation entre plusieurs matériaux optiques utilisés dans des composites.

Deux voies principales ont été préconisées pour avoir des polymères optiques présentant un indice de réfraction plus élevé.

On peut soit rechercher de nouveaux polymères à indice plus élevé, soit améliorer l'indice de réfraction de polymères existants.

La présente invention se place dans la deuxième perspective.

Le brevet japonais JP-A-61-291 650 a préconisé d'augmenter l'indice de réfraction d'un polymère, par dispersion dans ledit polymère de particules inorganiques ayant des dimensions inférieures à 200 nm et de préférence inférieures à 20 nm. Cependant ce brevet ne décrit pas le procédé permettant de préparer des particules ayant de telles dimensions.

La présente invention concerne précisément tout d'abord un procédé de préparation de particules ayant une granulométrie suffisamment faible pour que leur dispersion homogène au sein d'un polymère optique confère à celui-ci un indice de réfraction amélioré.

Ce procédé de préparation de particules ayant une dimension moyenne inférieure ou égale à 50 nm, est caractérisé en ce qu'il comporte :

- . la dissolution d'un alcoxyde métallique, dont l'oxyde correspondant a un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,6, dans un solvant organique (A) anhydre, au moins partiellement miscible à l'eau,
- . l'addition à ladite solution d'un composé capable de former un complexe avec l'alcoxyde métallique,
- . l'addition progressive d'un mélange eau/solvant organique (B), ledit solvant organique (B) étant identique au solvant (A) ou différent de lui, afin d'hydrolyser au moins une partie des groupements alcoxydes,
- . l'élimination éventuelle des solvants organiques (A) et (B).

L'invention concerne également l'obtention d'un polymère optique à indice de réfraction augmenté, caractérisé en ce que :

- l'on prépare des particules de dimension moyenne inférieure ou égale à 50 nanomètres
  - . par dissolution d'un alcoxyde métallique, dont l'oxyde correspondant à un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,6, dans un solvant organique (A) anhydre, au moins partiellement miscible à l'eau,
  - . par addition à ladite solution d'un composé capable de former un complexe avec l'alcoxyde métallique,
  - . par addition progressive d'un mélange eau/solvant organique (B), ledit solvant organique (B) étant identique au solvant (A) ou différent de lui, afin d'hydrolyser au moins une partie des groupements alcoxydes,
  - . par élimination éventuelle des solvants organiques (A) et (B),

- l'on redisperse les particules ainsi préparées dans un monomère susceptible de former un polymère transparent, lorsque les solvants organiques (A) et (B) ne constituent pas eux-mêmes un tel monomère,
- et l'on polymérise radicalairement ledit monomère en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire.

Les alcoxydes métalliques répondent à la formule générale (I) :

$$(R\text{-}O)_n\ M$$

dans laquelle :

- M représente un atome d'un métal dont l'oxyde présente un indice de réfraction supérieur à 1,6,
- R représente un radical hydrocarboné dérivant d'un alcool,
- n représente la valence du métal M et est de préférence égale à 4.

Les alcoxydes métalliques utilisables dans les procédés de l'invention sont plus particulièrement les alcoxydes de titane et les alcoxydes de zirconium.

Ces alcoxydes dérivent de préférence d'alcools ayant 1 à 6 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le propanol-2, le n-butane, le butanol-2, le tertiobutanol, le n-pentanol et ses isomères, le n-hexanol et ses isomères.

Les alcoxydes préférés sont le tétraéthoxyde de titane, le tétraéthoxyde de zirconium, le tétra-n-propoxyde de titane, le tétra-n-propoxyde de zirconium, le tétra-isopropoxyde de titane, le tétra-isopropoxyde de zirconium, le tétra-n-butoxyde de titane, le tétra-n-butoxyde de zirconium, le tétra-isobutoxyde de titane, le tétra-isobutoxyde de zirconium.

Les solvants organiques (A) et (B), identiques ou différents, peuvent être très divers, mais ils doivent satisfaire à plusieurs conditions :

- ils doivent tout d'abord pouvoir dissoudre l'alcoxyde à une concentration pondérale d'au moins 5 % et de préférence d'au moins 10 %,
- ils doivent pouvoir dissoudre l'eau à une concentration pondérale d'au moins 5 %.

Parmi ces solvants organiques (A) et (B), on peut citer notamment les alcanols comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le propanol-2, le n-butanol, le butanol-2, le tertiobutanol, le méthyl-2 butanol-2, les cétones comme l'acétone, la méthyl-isobutylcétone, les éthers comme le tétrahydrofuranne.

Lorsque le solvant (A) et/ou le solvant (B) est un alcanol, il est commode en pratique d'utiliser l'alcanol dont dérive l'alcoxyde métallique mis en oeuvre.

Dans le cadre du procédé de préparation d'un polymère optique, on peut également utiliser comme solvant organique (A) et solvant organique (B) le monomère qui sera polymérisé ultérieurement. Il faut alors bien évidemment que ledit monomère réponde aux conditions indiquées précédemment pour les solvants organiques (A) et (B).

Le solvant organique (A) doit être sensiblement anhydre lorsqu'il est mis en oeuvre pour dissoudre l'alcoxyde métallique. Par sensiblement anhydre, on entend dans le présent texte qu'il contient une quantité d'eau exprimée en poids par poids du solvant, inférieure ou égale à 1 % et de préférence inférieure ou égale à 0,5 %.

Au cours de la phase de préparation des particules de dimension moyenne inférieure ou égale à 50 nm et de préférence inférieure ou égale à 20 nm (qui seront appelées nanoparticules dans le présent texte), l'alcoxyde métallique en solution dans le solvant organique (A) est complexé au moins partiellement.

Le complexant utilisé, outre sa capacité de complexation de l'alcoxyde métallique, doit être soluble dans le solvant organique (A). Il est généralement choisi parmi les β-dicétones comme par exemple l'acétylacétone ou les β-cétoesters comme par exemple l'allyloxycarbonyl acétone ou le méthacrylate de (acéto-acétoxy)-2 éthyle.

Lorsque le complexant comporte une double liaison éthylénique, il peut jouer le rôle d'un comonomère, à la phase de la polymérisation.

La quantité de complexant utilisée varie habituellement de 0,1 mole à 2 moles par mole d'alcoxyde métallique et de préférence de 0,5 à 1,5 mole/mole.

La phase de complexation de l'alcoxyde métallique s'effectue généralement à température ambiante, c'est-à-dire entre 15° et 30°C environ, sans que cette zone de température soit critique.

L'hydrolyse des groupements alcoxydes du complexe formé s'effectue par addition progressive d'un mélange eau/solvant organique (B). Le solvant organique (B) a été défini précédemment. Il peut être différent du solvant organique (A) utilisé au cours des étapes précédentes du procédé, mais il est en pratique beaucoup plus commode d'utiliser le même solvant organique tout au long du procédé.

Le mélange comporte de préférence de 5 % à 50 % en poids d'eau par poids total du mélange.

La quantité de mélange eau/solvant organique (B) mis en oeuvre est telle que l'on ait au moins la quantité stoechiométrique d'eau nécessaire pour hydrolyser chacun des groupements alcoxydes du complexe, c'est-à-dire 1 mole d'eau par mole de groupement alcoxyde.

La limite supérieure de la quantité d'eau introduite n'est pas critique. Généralement cela ne présente pas d'intérêt d'utiliser plus de 10 moles d'eau par mole de complexe métallique.

La durée d'addition du mélange eau/solvant organique (B) est très variable ; elle peut se situer entre quelques minutes et plusieurs heures, par exemple à titre non limitatif entre 5 minutes et 10 heures.

Le pH de l'eau du mélange eau/solvant organique (B) n'est pas critique ; il peut être acide, neutre ou basique.

A la fin de la préparation des nanoparticules, on peut évaporer le ou les solvants organiques (A) et (B), sécher les nanoparticules et, le cas échéant, les disperser dans le monomère choisi pour former un sol, si l'on veut préparer un polymère optique.

Dans le cadre du procédé de préparation d'un polymère optique, on peut également effectuer l'étape de polymérisation directement, lorsque les solvants (A) et (B) sont constitués par le monomère lui-même.

La quantité de nanoparticules dispersée dans le monomère ou le mélange de monomères représente généralement de 10 % à 50 % en poids par rapport au poids total du sol et de préférence de 20 % à 50 % en poids/poids.

Les monomères qui sont utilisés dans le procédé de l'invention sont des monomères qui présentent une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques et qui conduisent à des polymères transparents utilisables en optique.

A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer des monomères vinyliques comme le styrène, des monomères acryliques ou méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle, des monomères allyliques comme le bis(allyl carbonate) de diéthylèneglycol.

La polymérisation du monomère ou d'un mélange de monomères s'effectue de manière connue en présence de générateurs de radicaux, qui sont les amorceurs habituels de la polymérisation radicalaire.

Ces amorceurs sont généralement des composés peroxydiques tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxycarbonate de cyclohexyle, le triméthyl-3,3,5 perhexanoate de tertiobutyle.

L'amorceur représente généralement de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids du ou des monomères.

La polymérisation est effectuée à une température située habituellement entre 20°C et 120°C selon des cycles de montée en température, variables selon le monomère et l'amorceur mis en oeuvre et connus de l'homme du métier.

Les verres organiques ainsi obtenus sont utilisés dans les différentes applications optiques, telles que les verres ophtalmiques, les objectifs photographiques, les disques optiques, les guides d'onde.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention de manière non limitative.

Exemple 1

Préparation d'un polymère optique

Dans un ballon en verre muni d'une agitation, on charge :

- 13,8 g (0,06 mol) de tétraéthoxyde de titane $Ti(OC_2H_5)_4$
- 30 g d'éthanol pur.

On coule ensuite goutte à goutte, sous agitation, 6 g d'acétylacétone (0,06 mol).

On réalise ensuite l'hydrolyse par addition goutte à goutte et sous vive agitation de 108 g d'un mélange 10/90 en poids d'eau acidifiée à pH 0,5 par HCl concentré et d'éthanol.

Les solvants eau et éthanol sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C sous 9 KPa (90 mbar) jusqu'à obtention d'un solide, puis encore pendant 1 heure à 80°C sous 5 KPa (50 mbar).

On obtient ainsi 9,5 g d'une poudre fine, jaune ayant un indice de réfraction de 1,69.

On redisperse 1,421 g de cette poudre dans 2,1 g de méthacrylate de méthyle. Dans ce sol, on dissout 0,04 g de peroxyde de benzoyle.

L'ensemble sol/catalyseur est injecté à l'aide d'une seringue à travers le joint d'un moule, constitué par 2 lames de microscope optique séparées de 2 mm par 2 joints toriques en VITON ayant un diamètre extérieur de 20 mm.

Les différentes parties du moule sont maintenues par 2 pinces ouvrantes à lames parallèles.

Le moule est placé dans une étuve ventilée, soumise au programme de température suivant :

- montée de 20°C à 60°C en 1 heure,
- montée de 60°C à 80°C en 16 heures,
- montée de 80°C à 100°C en 2 heures,
- maintien à 100°C pendant 1 heure,
- retour à température ambiante.

Le verre obtenu est démoulé.

L'indice de réfraction du verre est mesuré.

<u>Indice de réfraction du verre</u> : 1,575

(Indice de réfraction du PMMA pur : 1,495)

Exemples 2 à 5

Préparation de nanoparticules

On répète l'exemple 1, pour la partie relative à l'obtention des nanoparticules, en faisant varier certains paramètres :

- rapport molaire acétylacétone/tétraéthoxyde de titane,
- rapport molaire eau/Ti,
- pH de l'eau utilisée lors de l'hydrolyse.

Le tableau 1 ci-après indique les valeurs des indices de réfraction mesurés sur les nanoparticules ainsi préparées.

Exemples	Rapport molaire acétylacétone/ alcoxyde	Rapport molaire eau/Ti	pH eau	Indice de réfraction	Diamètre des particules
Exemple 2	1	4	0,5	1,67	3 nm
Exemple 3	0,6	4	0,5	1,70	5 nm
Exemple 4	0,6	10	0,5	1,71	6 nm
Exemple 5	1	10	11,5	1,70	3 nm

TABLEAU 1

Exemples 6 et 7

Préparation d'un polymère optique

On répète l'exemple 1, en modifiant uniquement le rapport pondéral particules/sol :

- 25 % dans l'exemple 6,
- 35 % dansl'exemple 7.

Les indices de réfraction du verre organique préparé comme dans l'exemple 1 sont les suivants :

- exemple 6 : 1,545,
- exemple 7 : 1,560.

Exemples 8 à 10

Préparation de nanoparticules

En utilisant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, pour la préparation des nanoparticules, on réalise 3 essais avec les composés suivants :

- alcoxyde : tétra-n-propoxyde de zirconium, $Zr(O\text{-}C_3H_8)_4$
- solvant (A) : éthanol pur,
- complexant : acétylacétone (AcAc),
- solvant (B) : eau/éthanol 10/90 en poids/poids,
- rapport molaire eau/Zr à l'hydrolyse : 4

Le tableau 2 ci-après rassemble les valeurs du pH de l'eau utilisée pour l'hydrolyse, le rapport molaire AcAc/alcoxyde ainsi que le diamètre moyen des particules obtenues et leur indice de réfraction.

Exemples	pH eau	Rapport molaire AcAc/alcoxyde	Diamètre moyen des particules	Indice de réfraction
Exemple 8	7	1	3 nm	1,61
Exemple 9	7	0,7	5 nm	1,61
Exemple 10	3	0,7	5 - 5,5 nm	1,61

TABLEAU 2

Exemple 11

Préparation d'un polymère optique

Dans un ballon en verre muni d'une agitation, on charge :

- 3,31 g (0,01 mol) de tétra-n-propoxyde de zirconium $Zr(OC_3H_8)_4$
- 5 g d'éthanol pur.

On coule ensuite goutte à goutte, sous agitation, 1,42 g d'allyloxycarbonylacétone (0,01 mol).

On réalise ensuite l'hydrolyse par addition goutte à goutte et sous vive agitation de 18 g d'un mélange 10/90 en poids d'eau à pH 7 et d'éthanol.

Les solvants eau et éthanol sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C sous 9 KPa (90 mbar) jusqu'à obtention d'un solide, puis encore pendant 1 heure à 80°C sous 5 KPa (50 mbar).

On obtient ainsi 2,3 g d'une poudre fine, jaune pâle ayant un indice de réfraction de 1,62.

On redisperse 1,3 g de cette poudre dans 2 g de méthacrylate de méthyle. Dans ce sol, on dissout 0,04 g de peroxyde de benzoyle.

L'ensemble sol/catalyseur est injecté à l'aide d'une seringue à travers le joint d'un moule, constitué par 2 lames de microscope optique séparées de 2 mm par 2 joints toriques en VITON ayant un diamètre extérieur de 20 mm.

Les différentes parties du moule sont maintenues par 2 pinces ouvrantes à lames parallèles.

Le moule est placé dans une étuve ventilée, soumise au programme de température suivant :

- montée de 20°C à 60°C en 1 heure,
- montée de 60°C à 80°C en 16 heures,
- montée de 80°C à 100°C en 2 heures,
- maintien à 100°C pendant 1 heure,
- retour à température ambiante.

Le verre obtenu est démoulé.

Indice de réfraction du verre : 1,558

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation de particules ayant une dimension moyenne inférieure ou égale à 50 nm, caractérisé en ce qu'il comporte :

- . la dissolution d'un alcoxyde métallique, dont l'oxyde correspondant a un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,6, dans un solvant organique (A) anhydre, au moins partiellement miscible à l'eau,
- . l'addition à ladite solution d'un composé capable de former un complexe avec l'alcoxyde métallique,
- . l'addition progressive d'un mélange eau/solvant organique (B), ledit solvant organique (B) étant identique au solvant (A) ou différent de lui, afin d'hydrolyser au moins une partie des groupements alcoxydes,
- . l'élimination éventuelle des solvants organiques (A) et (B).

2 - Procédé de préparation d'un polymère optique à indice de réfraction augmenté, caractérisé en ce que :

- l'on prépare des particules de dimension moyenne inférieure ou égale à 50 nanomètres
  - . par dissolution d'un alcoxyde métallique, dont l'oxyde correspondant a un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,6, dans un solvant organique (A) anhydre, au moins partiellement miscible à l'eau,
  - . par addition à ladite solution d'un composé capable de former un complexe avec l'alcoxyde métallique,
  - . par addition progressive d'un mélange eau/solvant organique (B), ledit solvant organique (B) étant identique au solvant (A) ou différent de lui, afin d'hydrolyser au moins une partie des groupements alcoxydes,
  - . par élimination éventuelle des solvants organiques (A) et (B),
- l'on redisperse les particules ainsi préparées dans un monomère susceptible de former un polymère transparent, lorsque les solvants organiques (A) et (B) ne constituent pas eux-mêmes un tel monomère,
- et l'on polymérise radicalairement ledit monomère en présence d'un catalyseur de polymérisation radicalaire.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les alcoxydes métalliques utilisés répondent à la formule générale (I) :

$$(R\text{-}O)_n\text{-}M$$

dans laquelle :

- M représente un atome d'un métal dont l'oxyde présente un indice de réfraction supérieur à 1,6,
- R représente un radical hydrocarboné dérivant d'un alcool,
- n représente la valence du métal M et est de préférence égale à 4.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les alcoxydes métalliques utilisés sont choisis parmi les alcoxydes de titane et les alcoxydes de zirconium.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les alcoxydes métalliques utilisés dérivent d'alcools ayant 1 à 6 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le propanol-2, le n-butane, le butanol-2, le tertiobutanol, le n-pentanol et ses isomères, le n-hexanol et ses isomères.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les alcoxydes métalliques utilisés sont le tétraéthoxyde de titane, le tétraéthoxyde de zirconium, le tétra-n-propoxyde de titane, le tétra-n-propoxyde de zirconium, le tétra-isopropoxyde de titane, le tétra-isopropoxyde de zirconium, le tétra-n-butoxyde de titane, le tétra-n-butoxyde de zirconium, le tétra-isobutoxyde de titane, le tétra-isobutoxyde de zirconium.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les solvants organiques (A) et (B), identiques ou différents, satisfont aux conditions suivantes :

- ils doivent tout d'abord pouvoir dissoudre l'alcoxyde à une concentration pondérale d'au moins 5 % et de préférence d'au moins 10 %,
- ils doivent pouvoir dissoudre l'eau à une concentration pondérale d'au moins 5 %.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les solvants organiques (A) et (B) sont choisis parmi les alcanols comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le propanol-2, le n-butanol, le butanol-2, le tertiobutanol, le méthyl-2 butanol-2, les cétones comme l'acétone, l'isobutylcétone, les éthers comme le tétrahydrofuranne.

9 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique (A) et solvant organique (B) le monomère qui sera polymérisé ultérieurement.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le complexant utilisé est soluble dans le solvant organique (A) et est choisi de préférence parmi les β-dicétones comme l'acétylacétone ou les β-cétoesters comme l'allyloxycarbonylacétone ou le méthacrylate de (acéto-acétoxy)-2 éthyle.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la quantité de complexant utilisée varie de 0,1 mole à 2 moles par mole d'alcoxyde métallique et de préférence de 0,5 à 1,5 mole/mole.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le mélange comporte de préférence de 5 % à 50 % en poids d'eau par poids total du mélange et en ce que la quantité de mélange eau/solvant organique (B) mis en oeuvre est telle que l'on ait au moins 1 mole d'eau par mole de groupement alcoxyde.

13 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 12, caractérisé en ce que la quantité de nanoparticules dispersée dans le monomère ou le mélange de monomères représente de 10 % à 50 % en poids par rapport au poids total du sol et de préférence de 20 % à 50 % en poids/poids.

14 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 13, caractérisé en ce que les monomères utilisés présentent une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques et conduisent à des polymères transparents utilisables en optique.

15 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 14, caractérisé en ce que les monomères utilisés sont des monomères vinyliques comme le styrène, des monomères acryliques ou méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle, des monomères allyliques comme le bis(allyl carbonate) de diéthylèneglycol.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2682389

N° d'enregistrement national

INSTITUT NATIONAL de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9112714
FA 463109

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y,D	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 8705, 1 Avril 1987 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, Page 715, AN 87-034091/05 & JP-A-61 291 650 (NIPPON SHEET GLASS) 22 Décembre 1986 * abrégé *	1-9, 13-15
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 8518, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L, AN 85-107996/18 & JP-A-60 052 315 (SUWA SEIKOSHA) 25 Mars 1985 * abrégé *	1-9, 13-15
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 9015, 6 Juin 1990 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, Page 853, AN 90-112586/15 & JP-A-2 064 131 (MITSUBISHI RAYON) 5 Mars 1990 * abrégé *	1-15

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C08F

Date d'achèvement de la recherche: 12 JUIN 1992

Examinateur: ANDRIOLLO G. R.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)